

PCT/JP 2004/012331

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

20.08.2004

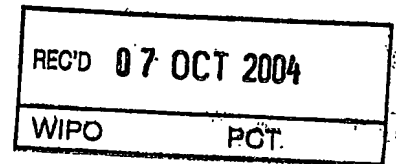
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 6 月 1 8 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 1 8 1 5 1 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 1 8 1 5 1 8]

出 願 人 三井化学株式会社
Applicant(s):

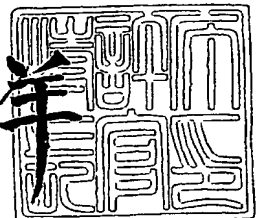


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 9 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 8 5 9 7 5

【書類名】 特許願
【整理番号】 P0003403
【提出日】 平成16年 6月18日
【あて先】 特許庁長官殿
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内
 【氏名】 板倉 啓太
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内
 【氏名】 門坂 綾子
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内
 【氏名】 西河 博史
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府高石市高砂 1-6 三井化学株式会社内
 【氏名】 松村 秀司
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府高石市高砂 1-6 三井化学株式会社内
 【氏名】 橋詰 聡
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府高石市高砂 1-6 三井化学株式会社内
 【氏名】 佐々木 芳雄
【特許出願人】
 【識別番号】 000005887
 【氏名又は名称】 三井化学株式会社
 【代表者】 中西 宏幸
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005278
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

下記 (A) ~ (E) の特性を同時に満たすプロピレン系ランダム共重合体。

(A) プロピレン系ランダム共重合体に含まれる、プロピレンに由来する骨格成分 (a) の濃度 (Pa, mol%)、並びにエチレン (b) および炭素数が 4 ~ 20 である α -オレフィン (c) から選ばれる 1 種以上のオレフィンに由来する骨格濃度 (Px, mol%) が以下の関係式 (Eq-1) ~ (Eq-3) を満たす。

【数 1】

$$85 \leq Pa < 100 \quad \text{-----} \quad (\text{Eq-1})$$

$$0 < Px < 15 \quad \text{-----} \quad (\text{Eq-2})$$

$$Pa + Px = 100 \quad \text{-----} \quad (\text{Eq-3})$$

(B) 示差走査熱量計によって測定した融点 (T_m) が下式 (Eq-4) を満たす。

【数 2】

$$135 - 4 \times (100 - Pa) < T_m < 165 - 4 \times (100 - Pa) \quad \text{-----} \quad (\text{Eq-4})$$

(C) 2,1-挿入および 1,3-挿入の異種結合の合計量が 0.2 モル% 以下である。

(D) M_w / M_n が 1 ~ 4 の範囲にある。

(E) ノルマルデカン (nC_{10}) に可溶な成分量が 2.0 wt% 以下である。

【請求項 2】

クロスクロマト分別測定 (CFC) において、オルトジクロロベンゼン (ODCB) 40 °C 以下の溶出成分量が 2.0 wt% 以下であることを特徴とする請求項 1 記載のプロピレン系ランダム共重合体。

【請求項 3】

融点 (T_m) が 130 °C 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のプロピレン系ランダム共重合体。

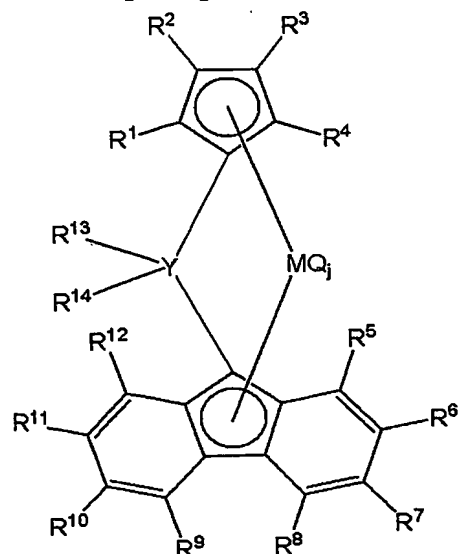
【請求項 4】

MFR (230 °C、2.16kgf) が 10 (g/10min) 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のプロピレン系ランダム共重合体。

【請求項 5】

下記一般式 (1) で表されるメタロセン化合物触媒成分を用いて調製されたことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のプロピレン系ランダム共重合体。

【化 1】



----- (1)

〔上式 (1) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、そ

れぞれ同一でも異なってもよい。]

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のプロピレン系ランダム共重合体を成形して得られる射出成形品。

【請求項 7】

請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のプロピレン系ランダム共重合体を成形して得られるフィルム。

【請求項 8】

請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のプロピレン系ランダム共重合体を成形して得られるシート。

【請求項 9】

請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のプロピレン系ランダム共重合体を成形して得られるブロー成形品。

【請求項 10】

請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のプロピレン系ランダム共重合体を成形して得られる射出延伸ブロー成形品。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プロピレン系ランダム共重合体

【技術分野】

【0001】

本発明はプロピレン系ランダム共重合体に関し、さらに詳しくは低融点、高分子量であり、かつノルマルデカン可溶分量が少ない新規なプロピレン系ランダム共重合体に関する。

【背景技術】

【0002】

プロピレン系ランダム共重合体は優れた物理的性質を有しているため、広範な用途に供されている。例えば、ポリプロピレンは包装用フィルムとして広く使用されているが、包装フィルムでは低温ヒートシール性が要求される。低温ヒートシール性を改良させるためにはプロピレン系ランダム共重合体の低融点化が必要である。特開平2-173015号公報では、インデニル基、置換インデニル基及びその部分水素化物から選ばれた2個の基が低級アルキレン基を介して結合した多座配位化合物を配位子とするハフニウム化合物とアルミノオキサンとから調製されるプロピレン系ランダム共重合体が提案されている。特開平2-173015号公報のプロピレン系ランダム共重合体は低融点ではあるが、低結晶性かつ低分子量成分が多く、フィルムの耐ブロッキング性に劣るという問題があった。

【0003】

特開平9-110934号公報においては、キラルなメタロセン化合物とアルミノキサンとからなるプロピレン系ランダム共重合体が開示されている。特開平9-110934号公報に開示された情報によって、低融点プロピレン系ランダム共重合体の製造はできるが、キラルなメタロセン化合物調製時に副生する非キラルなメソ体メタロセンによりアタクチックポリマーが副生する結果、フィルムの耐ブロッキング性低下したり、加熱処理後にヘイズが低下するという問題があった。

【0004】

特表平8-504457号公報では、キシレン可溶分量の少ない低融点プロピレン単独重合体が提案されているが、プロピレン単独重合体である為、フィルムでの耐衝撃性に劣るという問題があった。

【特許文献1】 特開平2-173015号公報

【特許文献2】 特開平9-110934号公報

【特許文献3】 特表平8-504457号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は上記のような問題が解消されたプロピレン系ランダム共重合体に関し、さらに詳しくは低融点、高分子量であり、かつ低ノルマルデカン可溶分量である新規なプロピレン系ランダム共重合体に関する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

すなわち本発明は下記のプロピレンランダム共重合体[I]から[V]、並びに該プロピレンランダム共重合体を成形して得られる各種成形品である。

【0007】

[I] 下記(A)～(E)の特性を同時に満たすプロピレン系ランダム共重合体。

(A) プロピレン系ランダム共重合体に含まれる、プロピレンに由来する骨格成分(a)の濃度(Pa, mol%)、並びにエチレン(b)および炭素数が4～20である α -オレフィン(c)から選ばれる1種以上のオレフィンに由来する骨格濃度(Px, mol%)が以下の関係式(Eq-1)～(Eq-3)を満たす。

【0008】

【数 1】

$$85 < Pa \leq 100 \quad \text{-----} \quad (\text{Eq-1})$$

$$0 < Px \leq 15 \quad \text{-----} \quad (\text{Eq-2})$$

$$Pa + Px = 100 \quad \text{-----} \quad (\text{Eq-3})$$

(B) 示差走査熱量計によって測定した融点 (T_m) が下式 (Eq-4) を満たす。

【0009】

【数 2】

$$135 - 4 \times (100 - Pa) < T_m < 165 - 4 \times (100 - Pa) \quad \text{-----} \quad (\text{Eq-4})$$

(C) 2,1-挿入および1,3-挿入の異種結合の合計量が0.2モル%以下である。

(D) M_w/M_n が1~4の範囲にある。

(E) ノルマルデカン (nC_{10}) に可溶な成分量が2.0wt%以下である。

【0010】

[II] 上記のプロピレン系ランダム共重合体[I]であって、クロスクロマト分別測定 (CF C) でオルトジクロルベンゼン (ODCB) 40℃以下の溶出成分量が2.0wt%以下であるプロピレン系ランダム共重合体。

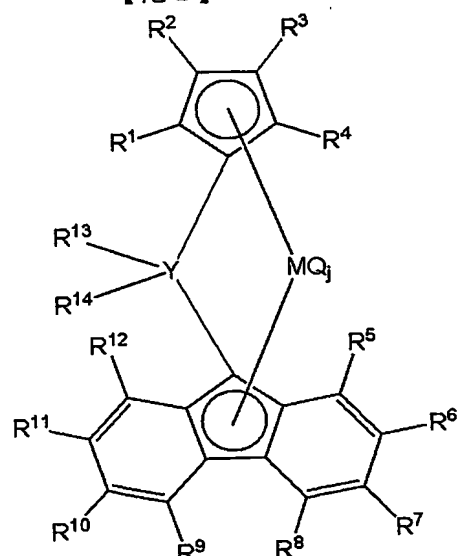
[III] プロピレン系ランダム共重合体[I]または[II]であって、融点 (T_m) が130℃以下であるプロピレン系ランダム共重合体。

[IV] プロピレン系ランダム共重合体[I]~[III]のいずれかであって、MFR (230℃、2.16kgf) が10 (g/10min) 以下であるプロピレン系ランダム共重合体。

[V] プロピレン系ランダム共重合体[I]~[IV]のいずれかであって、下記一般式(1)で表されるメタロセン化合物触媒成分を用いて調整されたプロピレン系ランダム共重合体。

【0011】

【化 1】



----- (1)

【0012】

(上記式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよい。)

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、低融点かつ低結晶性成分の少ない高分子量のプロピレン系重合体を得ることができ、このプロピレン系重合体からは、耐ブロッキング性、加熱処理後の透明性低下が少ない各種フィルム、シートおよび高透明性の射出成形品、ブロー成形品、インジェクションブロー成形品を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、本発明のプロピレン系ランダム共重合体について詳細に説明する。本発明のプロピレン系ランダム共重合体は、プロピレン系ランダム共重合体に含まれる、プロピレンに由来する骨格成分 (a) の濃度 (P_a , mol%)、並びにエチレン (b) および炭素数が 4 ~ 20 である α -オレフィン (c) から選ばれる 1 種以上のオレフィンに由来する骨格濃度 (P_x , mol%) が以下の関係式 (Eq-1) ~ (Eq-3) を満たし、好ましくは以下の関係式 (Eq-1') ~ (Eq-3') を満たし、特に好ましくは以下の関係式 (Eq-1'') ~ (Eq-3'') を満たす。

【0015】

【数 3】

$$85 \leq P_a < 100 \quad \text{-----} \quad (\text{Eq-1})$$

$$0 < P_x < 15 \quad \text{-----} \quad (\text{Eq-2})$$

$$P_a + P_x = 100 \quad \text{-----} \quad (\text{Eq-3})$$

【0016】

【数 4】

$$85 \leq P_a < 99 \quad \text{-----} \quad (\text{Eq-1'})$$

$$1 < P_x < 15 \quad \text{-----} \quad (\text{Eq-2'})$$

$$P_a + P_x = 100 \quad \text{-----} \quad (\text{Eq-3'})$$

【0017】

【数 5】

$$90 \leq P_a < 95 \quad \text{-----} \quad (\text{Eq-1''})$$

$$5 < P_x < 10 \quad \text{-----} \quad (\text{Eq-2''})$$

$$P_a + P_x = 100 \quad \text{-----} \quad (\text{Eq-3''})$$

P_x が 15 モル% 以上であると共重合体の剛性が低下する。

【0018】

本発明で用いられる炭素数 4 ~ 20 の α -オレフィン (c) としては、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。

【0019】

本発明のプロピレン系ランダム共重合体は、示差走査熱量計によって測定した融点 (T_m) が下記関係式 (Eq-4) を満たすことが好ましい。

【0020】

【数 6】

$$135 - 4 \times (100 - P_a) < T_m < 165 - 4 \times (100 - P_a) \quad \text{-----} \quad (\text{Eq-4})$$

【0021】

好ましくは下記関係式 (Eq-4') を満たす。

【0022】

【数 7】

$$140 - 4 \times (100 - P_a) < T_m < 165 - 4 \times (100 - P_a) \quad \text{-----} \quad (\text{Eq-4'})$$

【0023】

(なお、両式において P_a は、プロピレン系ランダム共重合体に含まれる、プロピレンに由来する骨格成分 (a) の濃度 (mol%) である。)

【0024】

本発明のプロピレンランダム共重合体では、2,1-挿入、1,3-挿入による異種結合が少ない。具体的に述べると、2,1-挿入、1,3-挿入による異種結合の合計量が0.2モル%以下、好ましくは0.1モル%以下、更に好ましくは0.05モル%以下であることが望ましい。ここで、異種結合が0.2モル%以上あるとプロピレン系ランダム共重合体中の低結晶性成分が多くなる。ここで、2,1-挿入結合量および1,3-挿入結合量を、特開平7-145212号公報に記載された方法に従って算出した。

【0025】

本発明のプロピレン系ランダム共重合体の分子量分布 (M_w/M_n) は1~3、好ましくは1.5~2.5である。

【0026】

本発明のプロピレン系ランダム共重合体は、低結晶性成分が少ない。具体的には、本発明のプロピレン系ランダム共重合体中のノルマルデカン (nC_{10}) に可溶な成分が2.0wt%以下、好ましくは1.0wt%以下、さらに好ましくは0.5wt%以下である。

【0027】

また、クロスクロマト分別によってもプロピレン系ランダム共重合体中の低結晶性成分が少ないことが確認できる。具体的には、クロスクロマト分別測定 (CFC) でオルトジクロロベンゼン (ODCB) 40℃以下の溶出成分量が2.0wt%以下、好ましくは1.0wt%以下、更に好ましくは0.5wt%以下である。オルトジクロロベンゼン (ODCB) 40℃以下の溶出成分量が2.0wt%を超えると、プロピレンランダム共重合体の低結晶成分が多くなる為、フィルムの耐ブロッキング性、加熱処理後のフィルムの透明性低下の問題が発生する。

【0028】

なお、CFCは組成分別を行う温度上昇溶離分別 (TREF) 部と、分子量分別を行うGPC部とを備えた下記装置を用いて、下記条件で測定し、40℃以下溶出成分の量を算出した。

【0029】

測定装置	: CFC T-150A型、三菱油化(株)製、商標
カラム	: Shodex AT-806MS (x3本)
溶解液	: o-ジクロロベンゼン
流速	: 1.0ml/min
試料濃度	: 0.3wt%/vol% (0.1%BHT入り)
注入量	: 0.5ml
溶解性	: 完全溶解
検出器	: 赤外吸光検出法、 $3.42\mu m$ ($2924cm^{-1}$)、NaCl板
溶出温度	: 0~135℃、28フラクション
	0、10、20、30、40、45、50、
	55、60、65、70、75、80、85、
	90、94、97、100、103、106、109、
	112、115、118、121、124、127、135 (℃)

【0030】

本発明のプロピレン系ランダム共重合体の融点 (T_m) は75℃以上、165℃未満、好ましくは95~145℃、より好ましくは100~130℃であり、更に好ましくは100~120℃である。

【0031】

本発明のプロピレン系ランダム共重合体では、用途に応じてMFRを調整することができる。具体的には射出成形用途ではMFR (230℃、2.16kgf) が40 (g/10min) 以下であることが望ましい。またフィルム用途ではMFRが10 (g/10min) 以下、更にブロー成形、シート用途ではMFRが2 (g/10min) 以下であることが望ましい。

【0032】

本発明に係わるプロピレン系ランダム共重合体は、メタロセン触媒により製造すること

ができる。メタロセン触媒は、

- (A) 遷移金属化合物、
 - (B) (B-1) 有機金属化合物、
 - (B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および
 - (B-3) 遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物、
- から選ばれる少なくとも1種の化合物、を必須成分として含む重合触媒である。

【0033】

以下、これらの触媒構成成分について詳説する。

【0034】

(A) 遷移金属化合物

本発明で用いられる遷移金属化合物は、公知のオレフィン重合能を有する遷移金属化合物であれば特に制限は無いが、好ましくは周期律表第4～6族の遷移金属化合物であり、例えば周期律表第4～6族の遷移金属ハロゲン化物、遷移金属アルキル化物、遷移金属アルコキシ化物、非架橋性または架橋性メタロセン化合物などである。

【0035】

より好ましくは、周期律表4族の遷移金属ハロゲン化物、遷移金属アルキル化物、遷移金属アルコキシ化物、非架橋性または架橋性メタロセン化合物などである。これら遷移金属化合物 (A) の具体例としては、遷移金属ハロゲン化物、遷移金属アルキル化物、遷移金属アルコキシ化物が挙げられ、具体的には、四塩化チタン、ジメチルチタニウムジクロライド、テトラベンジルチタン、テトラベンジルジルコニウム、テトラブトキシチタンなどが挙げられる。

【0036】

好ましくはシクロペンタジエニル骨格を有する周期表第4族の遷移金属化合物である、非架橋性または架橋性メタロセン化合物であり、下記一般式 (2) で表される化合物を例示することができる。

$ML_x \text{-----} (2)$

式中、Mは周期表第4族から選ばれる1種の遷移金属原子を示し、好ましくはジルコニウム、チタン又はハフニウムである。

【0037】

xは、遷移金属の原子価であり、Lの個数を示す。Lは、遷移金属に配位する配位子又は基を示し、少なくとも1個のLは、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、該シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外のLは、炭素原子数が1～12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ(aryloxy)基、トリアルキルシリル基、 SO_3R (ただし、Rはハロゲンなどの置換基を有していてもよい炭素原子数が1～8の炭化水素基)、ハロゲン原子、及び水素原子からなる群より選ばれる1種の基又は原子である。

【0038】

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、例えばシクロペンタジエニル基、アルキル置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、アルキル置換インデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基、アルキル置換フルオレニル基などを例示することができる。これらの基はハロゲン原子、トリアルキルシリル基などが置換していてもよい。

【0039】

特に好ましくは上記一般式 (2) で表される化合物が、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を2個以上含む場合、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子同士は、アルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基、置換シリレン基などを介して結合 (架橋) されてる架橋性メタロセン化合物である。

【0040】

架橋性メタロセン化合物について具体的に述べるならば、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-エチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシ

リレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウ
ムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-ブチルインデニル)
} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-sec-ブチ
ルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメ
チル-4-t-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {
1-(2,7-ジメチル-4-n-ペンチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチル
シリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-ヘキシルインデニル)} ジルコニウムジクロリド
、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-シクロヘキシルインデニル)} ジル
コニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-メチルシクロヘ
キシルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-
ジメチル-4-フェニルエチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリ
レン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-フェニルジクロルメチルインデニル)} ジルコニウムジ
クロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-クロロメチルインデニル)
} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-トリメチ
ルシリルメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-
-(2,7-ジメチル-4-トリメチルシロキシメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、
rac-ジエチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウ
ムジクロリド、rac-ジ(i-プロピル)シリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルイ
ンデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(n-ブチル)シリレン-ビス {1-(2,7-ジ
メチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(シクロヘキシル
)シリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリ
ド、rac-メチルフエニルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}
ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフエニルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-t-ブ
チルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2,7-
ジメチル-4-t-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-
ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ
フェニルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-エチルインデニル)} ジルコニウムジクロ
リド、rac-ジ(p-トリル)シリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)
} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-クロロフェニル)シリレン-ビス {1-(2,7-ジメ
チル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス
{1-(2-メチル-4-i-プロピル-7-エチルインデニル)} ジルコニウムジプロミド、rac-ジ
メチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-エチルインデニル)} ジルコニウムジク
ロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-n-プロピルインデニル)
} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-i-プ
ロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-
トリメチル-4-n-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン
-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-sec-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、ra
c-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-t-ブチルインデニル)} ジルコニウ
ムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-n-ペンチルインデ
ニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-
4-n-ヘキシルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-
(2,3,7-トリメチル-4-シクロヘキシルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ
メチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-メチルシクロヘキシルインデニル)} ジ
ルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-トリメチ
ルシリルメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-
-(2,3,7-トリメチル-4-トリメチルシロキシメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリ
ド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-フェニルエチルインデニル)
} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-フェ
ニルジクロルメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビ

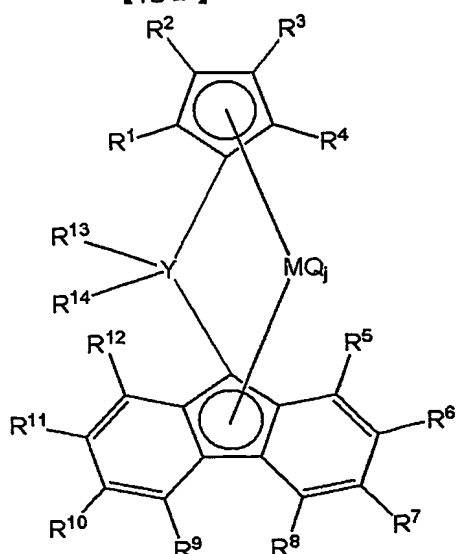
ス {1- (2,3,7-トリメチル-4-クロルメチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジエチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (i-プロピル) シリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (n-ブチル) シリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (シクロヘキシル) シリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-t-ブチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-t-ブチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-エチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (p-トリル) シリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (p-クロロフェニル) シリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムメチルクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウム-ビス (メタンスルホナト)、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウム-ビス (p-フェニルスルフィナト)、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-3-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4,6-ジ-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-フェニル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } チタニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ハフニウムジクロリドなどが挙げられる。

【0041】

本発明のプロピレンランダム共重合体は一般式 (1) で表される架橋性メタロセン化合物により好適に製造することができる。

【0042】

【化2】



----- (1)

【0043】

上記一般式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよい。このような炭化水素基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、アリル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デカニル基などの直鎖状炭化水素基；イソプロピル基、*tert*-ブチル基、アミル基、3-メチルペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、1-メチル-1-プロピルブチル基、1,1-プロピルブチル基、1,1-ジメチル-2-メチルプロピル基、1-メチル-1-イソプロピル-2-メチルプロピル基などの分岐状炭化水素基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などの環状飽和炭化水素基；フェニル基、トリル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの環状不飽和炭化水素基；ベンジル基、クミル基、1,1-ジフェニルエチル基、トリフェニルメチル基などの環状不飽和炭化水素基の置換した飽和炭化水素基；メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、フリル基、*N*-メチルアミノ基、*N,N*-ジメチルアミノ基、*N*-フェニルアミノ基、ピリル基、チエニル基などのヘテロ原子含有炭化水素基等を挙げることができる。ケイ素含有基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、トリフェニルシリル基などを挙げることができる。また、 R^5 から R^{12} の隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。このような置換フルオレニル基としては、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、オクタヒドロジベンゾフルオレニル基、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル基、オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル基などを挙げることができる。

【0044】

前記一般式(1)において、シクロペンタジエニル環に置換する R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は水素、または炭素数1~20の炭化水素基であることが好ましい。炭素数1~20の炭化水素基としては、前述の炭化水素基を例示することができる。さらに好ましくは R^3 が炭素数1~20の炭化水素基である。

【0045】

前記一般式(1)において、フルオレン環に置換する R^5 から R^{12} は炭素数1~20の炭化水素基であることが好ましい。炭素数1~20の炭化水素基としては、前述の炭化水素基を例示することができる。 R^5 から R^{12} の隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。

【0046】

前記一般式(1)において、シクロペンタジエニル環とフルオレニル環を架橋する Y は第14族元素であることが好ましく、より好ましくは炭素、ケイ素、ゲルマニウムでありさらに好ましくは炭素原子である。この Y に置換する R^{13} 、 R^{14} は炭素数1~20の炭化水素基が好ましい。これらは相互に同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。炭素数1~20の炭化水素基としては、前述の炭化水素基を例示することができる。さらに好ましくは R^{14} は炭素数6~20のアリール基である。アリール基としては、前述の環状不飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基の置換した飽和炭化水素基、ヘテロ原子含有環状不飽和炭化水素基を挙げることができる。また、 R^{13} 、 R^{14} はそれぞれ同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。このような置換基としては、フルオレニリデン基、10-ヒドロアントラセニリデン基、ジベンゾシクロヘプタジエニリデン基などが好ましい。

【0047】

前記一般式(1)において、Mは好ましくは第4族遷移金属であり、さらに好ましくは Ti、Zr、Hf 等が挙げられる。また、Qはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選ばれる。jは1~4の整数であり、jが2以上の時は、Qは互いに同一でも異なってもよい。ハロゲ

ンの具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素であり、炭化水素基の具体例としては前述と同様のものなどが挙げられる。アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、tert-ブトキシ、フェノキシなどのアルコキシ基、アセテート、ベンゾエートなどのカルボキシレート基、メシレート、トシレートなどのスルホネート基等が挙げられる。孤立電子対で配位可能な中性配位子の具体例としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィンなどの有機リン化合物、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタンなどのエーテル類等が挙げられる。Qは少なくとも1つがハロゲンまたはアルキル基であることが好ましい。

【0048】

具体的に述べるならば、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-n-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-n-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-n-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-トリル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-イソプロピルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジメチル、(p-トリル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-イソプロピルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジメチル、(p-トリル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-イソプロピルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジメチル、(p-tert-ブチルフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-tert-ブチルフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-tert-ブチルフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコ

ニウムジクロリド、(p-n-エチルフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)
(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-n-エチルフェニル)
(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウム
ジクロリド、(p-n-エチルフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-
ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(4-ピフェニル)(フェニル)メチ
レン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリ
ド、(4-ピフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレ
ニル)ジルコニウムジクロリド、(4-ピフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニ
ル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-ピフェニル)メチ
レン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリ
ド、ジ(4-ピフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジ
ルコニウムジクロリド、ジ(4-ピフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-
ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエ
ニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン
(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、
アダマンチリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニ
ウムジクロリド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフル
オレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-
ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、アダマンチリデン(シクロペンタ
ジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリ
デン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ハフニウムジクロリド
、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ハフ
ニウムジクロリド、アダマンチリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフル
オレニル)ハフニウムジクロリド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ
tert-ブチルフルオレニル)チタニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジ
エニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)チタニウムジクロリド、アダマンチリデン(
シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)チタニウムジクロリド、シ
クロプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジメチルフルオレニル)ジルコニウム
ジクロリド、シクロブチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジメチルフルオレニル)
ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジメチル
フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(3,
6-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘプチリデン(シクロペン
タジエニル)(3,6-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロプロピリデ
ン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シク
ロブチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-フルオレニル)ジルコニウムジクロ
リド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-フルオレニル)ジルコ
ニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-フルオ
レニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘプチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジt
ert-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロプロピリデン(シクロペンタジエニ
ル)(3,6-ジクミルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロブチリデン(シクロ
ペンタジエニル)(3,6-ジクミルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロペンチ
リデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジクミルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド
、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジクミルフルオレニル)ジルコニ
ウムジクロリド、シクロヘプチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジクミルフルオ
レニル)ジルコニウムジクロリド、シクロプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ
(トリメチルシリル)フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロブチリデン(シ
クロペンタジエニル)(3,6-ジ(トリメチルシリル)フルオレニル)ジルコニウムジクロ
リド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ(トリメチルシリル)フル
オレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-
ジ(トリメチルシリル)フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘプチリデ

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

出証特 2004-3085975

[illegible]

[illegible]

ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フルオレニリデン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フルオレニリデン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フルオレニリデン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フルオレニリデン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) チタニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ハフニウムジクロリド等が挙げられるが、本発明で用いられる遷移金属化合物は上記例示化合物に何ら限定されるものではない。

【0049】

(B-1) 有機金属化合物

本発明で用いられる (B-1) 有機金属化合物として、具体的には (B-1a) ~ (B-1c) に示すような第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

【0050】

(B-1a) 一般式: $R^a_m Al(OR^b)_n H_p X_q$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + p + q = 3$ である) で表される有機アルミニウム化合物。このような化合物の具体例として、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどを例示することができる。

【0051】

(B-1b) 一般式: $M^2 Al R^a_4$

(式中、 M^2 はLi、NaまたはKを示し、 R^a は炭素数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示す) で表される第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。このような化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などを例示

することができる。

【0052】

(B-1c) 一般式: $R^a R^b M^3$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 M^3 はMg、ZnまたはCdである) で表される第2族または第12族金属のジアルキル化合物。上記の有機金属化合物(B-1)のなかでは、有機アルミニウム化合物が好ましい。また、このような有機金属化合物(B-1)は、1種単独で用いてもよいし2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0053】

(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物

本発明で用いられる(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0054】

従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

[1] 吸着水を含む化合物または結晶水を含む塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

[2] ベンゼン、トルエン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

[3] デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0055】

なお、上記アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含むとしてもよい。また、回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同一の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0056】

また、本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するA1成分がA1原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であるもの、すなわち、ベンゼンに対して不溶性または難溶性であるものが好ましい。これらの有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0057】

(B-3) 遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物

本発明で用いられる、(B-3)遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(以下、「イオン化イオン性化合物」という。)としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、US5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。このようなイオン化イオン性化合物(B-3)は、1種単独または2種以上組み合わせて用いられる。本発明の遷移金属化合物

をオレフィン重合用触媒として使用する場合、助触媒成分としてのメチルアルミノキサンなどの有機アルミニウムオキシ化合物 (B-2) を併用すると、オレフィン化合物に対して特に高い重合活性を示す。

【0058】

また、本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記遷移金属化合物 (A)、(B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および (B-2) イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物 (B) とともに、必要に応じて担体 (C) を用いることもできる。

【0059】

(C) 担体

本発明で用いられる (C) 担体は、無機または有機の化合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体である。このうち無機化合物としては、多孔質酸化物、無機塩化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が好ましい。

【0060】

多孔質酸化物として、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 など、またはこれらを含む複合物または混合物を使用、例えば天然または合成ゼオライト、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-MgO}$ などを使用することができる。これらのうち、 SiO_2 および/または Al_2O_3 を主成分とするものが好ましい。このような多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、粒径が $5\sim300\mu\text{m}$ 、より好ましくは $6\sim75\mu\text{m}$ であって、比表面積が $50\sim1000\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $100\sim700\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3\sim3.0\text{cm}^3/\text{g}$ の範囲にあることが望ましい。このような担体は、必要に応じて $100\sim1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150\sim700^\circ\text{C}$ で焼成して使用される。

【0061】

無機塩化物としては、 MgCl_2 、 MgBr_2 、 MnCl_2 、 MnBr_2 等が用いられる。無機塩化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後に用いてもよい。また、アルコールなどの溶媒に無機塩化物を溶解させた後、析出剤によって微粒子状に析出させたものを用いることもできる。

【0062】

本発明で用いられる粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、粘土、粘土鉱物、また、六方最密パッキング型、アンチモン型、 CdCl_2 型、 CdI_2 型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物などを例示することができる。このような粘土、粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシングル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、バーミキュライト、リョクデイト石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイトなどが挙げられ、イオン交換性層状化合物としては、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2\cdot3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ などの多価金属の結晶性酸性塩などが挙げられる。本発明で用いられる粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理など、何れも使用できる。化学処理として具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられ

る。

【0063】

本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常、ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターカレーションという。インターカレーションするゲスト化合物としては、 $ZrCl_4$ などの陽イオン性無機化合物、 $Zr(OR)_4$ 、 $PO(OR)_3$ 、 $B(OR)_3$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）、 $[Al_13O_4(OH)_{24}]^{7+}$ 、 $[Zr_4(OH)_{14}]^{2+}$ 、 $[Fe_3O(OCOCH_3)_6]^+$ などの金属水酸化物イオンなどが挙げられる。これらの化合物は単独、または2種以上組み合わせて用いられる。また、これらの化合物をインターカレーションする際に、 $Si(OR)_4$ 、 $Al(OR)_3$ 、 $Ge(OR)_4$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）などを加水分解して得た重合物、 SiO_2 などのコロイド状無機化合物などを共存させることもできる。また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物などが挙げられる。これらのうち、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイト、パーミキュライト、ペクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。

【0064】

有機化合物としては、粒径が $5 \sim 300 \mu m$ の範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数が2～14の α -オレフィンを中心成分として生成される（共）重合体、ビニルシクロヘキサン、スチレンを中心成分として生成される（共）重合体、およびそれらの変成体を例示することができる。

【0065】

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、本発明の遷移金属化合物（A）、（B-1）有機金属化合物、（B-2）有機アルミニウムオキシ化合物、および（B-3）イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物（B）、必要に応じて担体（C）と共に、必要に応じて後述するような特定の有機化合物成分（D）を含むこともできる。

【0066】

（D）有機化合物成分

本発明において、（D）有機化合物成分は、必要に応じて、重合性能および生成ポリマーの物性を向上させる目的で使用される。このような有機化合物としては、アルコール類、フェノール性化合物、カルボン酸、リン化合物およびスルホン酸塩等が挙げられるが、この限りではない。

【0067】

重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

- [1] 成分（A）を単独で重合器に添加する方法。
- [2] 成分（A）をおよび成分（B）を任意の順序で重合器に添加する方法。
- [3] 成分（A）を担体（C）に担持した触媒成分、成分（B）を任意の順序で重合器に添加する方法。
- [4] 成分（B）を担体（C）に担持した触媒成分、成分（A）を任意の順序で重合器に添加する方法。
- [5] 成分（A）と成分（B）とを担体（C）に担持した触媒成分を重合器に添加する方法。

【0068】

上記[2]～[5]の各方法においては、各触媒成分の少なくとも2つ以上は予め接触されていてもよい。成分（B）が担持されている上記[4]、[5]の各方法においては、必要に応じて担持されていない成分（B）を、任意の順序で添加してもよい。この場合成分（B）は

、同一でも異なっているてもよい。また、上記の成分 (C) に成分 (A) が担持された固体触媒成分、成分 (C) に成分 (A) および成分 (B) が担持された固体触媒成分は、オレフィンが予備重合されていてよく、予備重合された固体触媒成分上に、さらに、触媒成分が担持されていてよい。

【0069】

本発明では、上記のような触媒を用いてポリプロピレン樹脂を製造するに際して、予め予備重合を行うこともできる。

【0070】

上記予備重合オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-オクテン、1-ヘキサデセン、1-エイコセンなどの直鎖状のオレフィン；3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、アリルナフタレン、アリルノルボルナン、スチレン、ジメチルスチレン類、ビニルナフタレン類、アリルトルエン類、アリルベンゼン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘプタン、アリルトリアルキシルシラン類などの分岐構造を有するオレフィンなどを用いることができ、これらを共重合させてもよい。これらの中ではエチレン、プロピレンが特に好ましく用いられる。

【0071】

予備重合は、不活性炭化水素媒体に予備重合オレフィンおよび上記触媒成分を加え、温和な条件下で行うことが好ましい。

【0072】

不活性炭化水素媒体としては、たとえばプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素；これらの混合物などを用いることができる。特に脂肪族炭化水素を用いることが好ましい。

【0073】

本発明に係るプロピレン系ランダム共重合体では、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合することによりプロピレン系ランダム共重合体を得る。

【0074】

上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、成分 (A) は、反応容積 1 リットル当り、通常 $10^{-8} \sim 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モルになるような量で用いられる。成分 (B-1) は、成分 (B-1) と成分 (A) 中の全遷移金属原子 (M) とのモル比 $[(B-1)/M]$ が通常 0.01~5, 000、好ましくは 0.05~2, 000 となるような量で用いられる。成分 (B-2) は、成分 (B-2) 中のアルミニウム原子と成分 (A) 中の全遷移金属 (M) とのモル比 $[(B-2)/M]$ が、通常 10~5, 000、好ましくは 20~2, 000 となるような量で用いられる。成分 (B-3) は、成分 (B-3) と成分 (A) 中の遷移金属原子 (M) とのモル比 $[(B-3)/M]$ が、通常 1~10、好ましくは 1~5 となるような量で用いられる。

【0075】

成分 (D) は、成分 (B) が成分 (B-1) の場合には、モル比 $[(D)/(B-1)]$ が通常 0.01~10、好ましくは 0.1~5 となるような量で、成分 (B) が成分 (B-2) の場合には、モル比 $[(D)/(B-2)]$ が通常 0.01~2、好ましくは 0.005~1 となるような量で、成分 (B) が成分 (B-3) の場合は、モル比 $[(D)/(B-3)]$ が通常 0.01~10、好ましくは 0.1~5 となるような量で用いられる。

【0076】

また、このようなオレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常 $-50 \sim +200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 170^{\circ}\text{C}$ の範囲である。重合圧力は、通常常圧~10MP

a ゲージ圧、好ましくは常圧～5 MPa ゲージ圧の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。得られるオレフィン系重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによっても調節することができる。さらに、使用する成分(B)の量により調節することもできる。水素を添加する場合、その量はオレフィン 1 kg あたり 0.001～100 NL 程度が適当である。

【0077】

重合終了後、必要に応じて公知の触媒失活処理工程、触媒残渣除去工程、乾燥工程等の後処理工程を行うことにより、プロピレン系ランダム共重合体がパウダーとして得られる。得られたプロピレン系ランダム共重合体パウダーに、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、造核剤、滑剤、難燃剤、アンチブロッキング剤、着色剤、無機質または有機質の充填剤、種々の合成樹脂等の各種添加剤を必要に応じて配合し、溶融混練し、さらにペレタイズしてペレットとし、各種成形品の製造用に供する。

【0078】

本発明のプロピレン系共ランダム重合体に、前記各種添加剤の所定量を配合するには、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、バンバリーミキサーなどの通常の混練装置を用いることができる。溶融混練およびペレタイズは、通常の単軸押出機あるいは2軸押出機、プラベンダー又はロールを使用して、170～300℃、好ましくは190～250℃で溶融混練し、ペレタイズする。得られたプロピレン系ランダム共重合体組成物は、射出成形法、押出成形法、射出延伸ブロー成形法、ブロー成形法などの各種成形法により、目的とする成形品、たとえばフィルム、シート、OPPシーラント、ブロー成形体、射出延伸ブロー成形体、射出成形体に加工することができる。

【0079】

特に、本発明のプロピレン系ランダム共重合体は低融点でも耐ブロッキング性が良好であることからシーラント用途に好適に使用することができる。また、本発明のプロピレン系ランダム共重合体は低温での二軸延伸が可能であり、加熱収縮率が大い。その為、シュリンクフィルム用途に好適に使用することができる。また、低融点かつ高分子量化が可能であることから、高透明かつ高耐衝撃性を有する射出成形品を製造することができる。

【0080】

次に本発明を実施例に基づき詳細に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。

(i) プロピレン系ランダム共重合体中のエチレンおよび α -オレフィンの量

サンプル 20～30 mg を 1,2,4-トリクロロベンゼン/重ベンゼン (2:1) 溶液 0.6 ml に溶解後、炭素核磁気共鳴分析 (^{13}C -NMR) を行った。

プロピレン、エチレン、 α -オレフィンの定量は、ダイアッド連鎖分布より求めた。プロピレン-エチレン共重合体の場合、

$$\text{PP} = S_{\alpha\alpha}, \quad \text{EP} = S_{\alpha\gamma} + S_{\alpha\beta}, \quad \text{EE} = 1/2(S_{\beta\delta} + S_{\delta\delta}) + 1/4 S_{\gamma\delta}$$

を用い、以下の計算式より求めた。

【0081】

【数8】

$$\text{プロピレン(mol\%)} = (\text{PP} + 1/2\text{EP}) \times 100 / \{ (\text{PP} + 1/2\text{EP}) + (1/2\text{EP} + \text{EE}) \}$$

【0082】

【数9】

$$\text{エチレン(mol\%)} = (1/2\text{EP} + \text{EE}) \times 100 / \{ (\text{PP} + 1/2\text{EP}) + (1/2\text{EP} + \text{EE}) \}$$

【0083】

その他、 α -オレフィンとの帰属については、Macromolecules 1982, 15, 1150, Macromolecules 1991, 24, 4813, J. Appl. Polym. Sci 1991, 42, 399等の既報を参照した。

【0084】

(ii) 融点 (T_m)

示差走査熱量計 (DSC、パーキンエルマー社製) を用いて測定を行った。ここで、第

3stepにおける吸熱ピークを融点 (T_m) と定義した。

(測定条件)

第1step : 10℃/minで240℃まで昇温し、10min間保持する。

第2step : 10℃/minで60℃まで降温する。

第3step : 10℃/minで240℃まで昇温する。

【0085】

(iii) 2,1-挿入、1,3-挿入の測定

^{13}C -NMRを用いて、特開平7-145212に記載された方法に従って、2,1-挿入、1,3-挿入を測定した。

【0086】

(iv) GPC分子量分布 (M_w/M_n) [重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n)

ウォーターズ社製GPC-150C Plusを用い以下の様にして測定した。分離カラムは、TSK gel GMH6-HT及びTSK gel GMH6-HTLであり、カラムサイズはそれぞれ内径7.5mm、長さ600mmであり、カラム温度は140℃とし、移動相にはo-ジクロロベンゼン (和光純薬工業) および酸化防止剤としてBHT (和光純薬工業) 0.025重量%を用い、1.0ml/分で移動させ、試料濃度は0.1重量%とし、試料注入量は500マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンは、分子量が $M_w < 1000$ および $M_w > 4 \times 10^6$ については東ソー社製を用い、 $1000 \leq M_w \leq 4 \times 10^6$ についてはプレッシャーケミカル社製を用いた。

【0087】

(v) n-デカン可溶部量

プロピレン系ランダム共重合体のサンプル5gにn-デカン200mlを加え、145℃で30分間加熱溶解した。約3時間かけて、20℃まで冷却させ、30分間放置した。その後、析出物 (以下、n-デカン不溶部: D_{insol}) をろ別した。ろ液を約3倍量のアセトン中入れ、n-デカン中に溶解していた成分を析出させた。析出物(A)とアセトンをろ別し、析出物を乾燥した。なお、ろ液側を濃縮乾固しても残渣は認められなかった。n-デカン可溶部量は、以下の式によって求めた。

n-デカン可溶部量 (wt%) = [析出物(A)重量/サンプル重量] $\times 100$

【0088】

(vi) クロスコロマト分別測定 (CFC測定)

CFCは組成分別を行う温度上昇溶離分別 (TREF) 部と、分子量分別を行うGPC部とを備えた下記装置を用いて、下記条件で測定し、40℃以下溶出成分の量を算出した。

【0089】

測定装置 : CFC T-150A型、三菱油化 (株) 製、商標

カラム : Shodex AT-806MS (x3本)

溶解液 : o-ジクロロベンゼン

流速 : 1.0ml/min

試料濃度 : 0.3wt%/vol% (0.1%BHT入り)

注入量 : 0.5ml

溶解性 : 完全溶解

検出器 : 赤外吸光検出法、 3.42μ (2924cm^{-1})、NaCl板

溶出温度 : 0~135℃、28フラクション

0、10、20、30、40、45、50、
55、60、65、70、75、80、85、
90、94、97、100、103、106、109、
112、115、118、121、124、127、135 (℃)

【実施例1】

【0090】

(1) 固体触媒担体の製造

1 L 枝付フラスコに SiO_2 (洞海化学社製) 300 g をサンプリングし、トルエン 800 mL を入れ、スラリー化した。次に 5 L 4 口フラスコへ移液をし、トルエン 260 mL を加えた。メチルアルミノキサン (以下、MAO) -トルエン溶液 (アルベマール社製 10 wt % 溶液) を 2830 mL 導入した。室温のままで、30 分間攪拌した。1 時間で 110℃ に昇温し、4 時間反応を行った。反応終了後、室温まで冷却した。冷却後、上澄みトルエンを抜き出し、フレッシュなトルエンで、置換率が 95% になるまで、置換を行った。

【0091】

(2) 固体触媒の製造 (担体への金属触媒成分の担持)

グローブボックス内にて、5 L 4 口フラスコにジフェニルメチレン (3-*tert*-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリドを 2.0 g 秤取った。フラスコを外へ出し、トルエン 0.46 リットルと固体触媒担体の製造で調製した MAO/ SiO_2 /トルエンスラリー 1.4 リットルを窒素下で加え、30 分間攪拌し担持を行った。得られたジフェニルメチレン (3-*tert*-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2, 7-*tert*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド/MAO/ SiO_2 /トルエンスラリーはノルマル-ヘプタンにて 99% 置換を行い、最終的なスラリー量を 4.5 リットルとした。この操作は、室温で行った。

【0092】

(3) 前重合触媒の製造

固体触媒の製造で調製した固体触媒成分 202 g、トリエチルアルミニウム 109 mL、ヘプタン 100 L を内容量 200 L の攪拌機付きオートクレープに挿入し、内温 15~20℃ に保ちエチレンを 2020 g 挿入し、180 分間攪拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液の除去およびヘプタンによる洗浄を 2 回行った。得られた前重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁して、固体触媒成分濃度で 2 g/L となるよう、ヘプタンにより調整を行った。一部、サンプリングを行い、前重合触媒の分析を行った。この前重合触媒は固体触媒成分 1 g 当りポリエチレンを 10 g 含んでいた。

【0093】

(4) 予重合

内容量 58 L の管状重合器にプロピレンを 57 kg/時間、水素を 4 NL/時間、前重合で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として 7.1 g/時間、トリエチルアルミニウム 4.0 mL/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は 30℃ であり、圧力は 2.6 MPa/G であった。

【0094】

(5) 本重合

予重合で得られたスラリーを内容量 1000 L の攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 50 kg/時間、エチレンを 1.7 kg/時間、水素を気相部の水素濃度が 0.16 mol% になるように供給した。重合温度 60℃、圧力 2.5 MPa/G で重合を行った。

得られたスラリーは内容量 500 L の攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 11 kg/時間、エチレンを 1.2 kg/時間、水素を気相部の水素濃度が 0.16 mol% になるように供給した。重合温度 59℃、圧力 2.4 MPa/G で重合を行った。

【0095】

得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン共重合体を得た。得られたプロピレン共重合体は、80℃ で真空乾燥を行った。結果を表 1 に示した。

【実施例 2】

【0096】

予重合、本重合を以下の様に変えた以外は実施例 1 と同様の方法で行った。

(1) 予重合

内容量 58 L の管状重合器にプロピレンを 57 kg/時間、水素を 4 NL/時間、前重合で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として 6.5 g/時間、トリエチルアルミニウム 3.6 mL/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は 30℃であり、圧力は 2.6 MPa/G であった。

【0097】

(2) 本重合

予重合で得られたスラリーを内容量 1000 L の攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 50 kg/時間、エチレンを 1.5 kg/時間、水素を気相部の水素濃度が 0.33 mol% になるように供給した。重合温度 60℃、圧力 2.5 MPa/G で重合を行った。

得られたスラリーは内容量 500 L の攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 11 kg/時間、エチレンを 1.0 kg/時間、水素を気相部の水素濃度が 0.33 mol% になるように供給した。重合温度 59℃、圧力 2.4 MPa/G で重合を行った。

【0098】

得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン共重合体を得た。得られたプロピレン共重合体は、80℃で真空乾燥を行った。結果を表 1 に示した。

【実施例 3】

【0099】

予重合、本重合を以下の様に変えた以外は実施例 1 と同様の方法で行った。

(1) 予重合

内容量 58 L の管状重合器にプロピレンを 57 kg/時間、水素を 4 NL/時間、前重合で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として 4.9 g/時間、トリエチルアルミニウム 2.7 mL/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は 30℃であり、圧力は 2.6 MPa/G であった。

【0100】

(2) 本重合

予重合で得られたスラリーを内容量 1000 L の攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 50 kg/時間、エチレンを 1.5 kg/時間、ブテン-1 を 2.7 kg/時間、水素を気相部の水素濃度が 0.33 mol% になるように供給した。重合温度 60℃、圧力 2.5 MPa/G で重合を行った。

得られたスラリーは内容量 500 L の攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 11 kg/時間、エチレンを 1.0 kg/時間、水素を気相部の水素濃度が 0.33 mol% になるように供給した。重合温度 59℃、圧力 2.4 MPa/G で重合を行った。

【0101】

得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン系ランダム共重合体を得た。得られたプロピレン系ランダム共重合体は、80℃で真空乾燥を行った。結果を表 1 に示した。

【0102】

〔比較例 1〕

実施例 1 の (1) と同様の方法で固体触媒担体の製造し、以下の方法により実施した。

(1) 固体触媒の製造 (担体への金属触媒成分の担持)

グローブボックス内にて、5 L 4 口フラスコにジメチルシリレンビス- (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリドを 2.0 g 秤取った。フラスコを外へ出し、トルエン 0.46 リットルと実施例 1 の (1) で調製した MAO/SiO₂/トルエンスラリー 1.4 リットルを窒素下に加え、30 分間攪拌し担持を行った。得られたジメチルシリレンビス- (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド/MAO/SiO₂/トルエンスラリーはノルマル-ヘプタンにて 99% 置換を行い、最終的なスラリー量を 4.5 リットルとした。この操作は、室温で行った。

【0103】

(2) 前重合触媒の製造

固体触媒の製造で調製した固体触媒成分 202 g、トリエチルアルミニウム 109 mL、ヘプタン 100 L を内容量 200 L の攪拌機付きオートクレープに挿入し、内温 15 ~ 20 °C に保ちエチレンを 2020 g 挿入し、180 分間攪拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液の除去およびヘプタンによる洗浄を 2 回行った。得られた前重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁して、固体触媒成分濃度で 2 g/L となるよう、ヘプタンにより調整を行った。一部、サンプリングを行い、前重合触媒の分析を行った。この前重合触媒は固体触媒成分 1 g 当りポリエチレンを 10 g 含んでいた。

【0104】

(3) 予重合

内容量 58 L の管状重合器にプロピレンを 57 kg/時間、水素を 4 NL/時間、前重合で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として 4.7 g/時間、トリエチルアルミニウム 3.1 mL/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は 30 °C であり、圧力は 2.6 MPa/G であった。

【0105】

(4) 本重合

予重合で得られたスラリーを内容量 1000 L の攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 50 kg/時間、エチレンを 2.2 kg/時間、水素を気相部の水素濃度が 0.15 mol% になるように供給した。重合温度 60 °C、圧力 2.5 MPa/G で重合を行った。

得られたスラリーは内容量 500 L の攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 11 kg/時間、エチレンを 1.5 kg/時間、水素を気相部の水素濃度が 0.15 mol% になるように供給した。重合温度 59 °C、圧力 2.4 MPa/G で重合を行った。

【0106】

得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン系ランダム共重合体を得た。得られたプロピレン系ランダム共重合体は、80 °C で真空乾燥を行った。結果を表 1 に示した。

【0107】

〔比較例 2〕

本重合を以下のように変えた以外は比較例 1 と同様の方法で行った。

(1) 本重合

予重合で得られたスラリーを内容量 1000 L の攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 50 kg/時間、エチレンを 1.6 kg/時間、水素を気相部の水素濃度が 0.09 mol% になるように供給した。重合温度 60 °C、圧力 2.5 MPa/G で重合を行った。

得られたスラリーは内容量 500 L の攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 11 kg/時間、エチレンを 1.1 kg/時間、水素を気相部の水素濃度が 0.09 mol% になるように供給した。重合温度 59 °C、圧力 2.4 MPa/G で重合を行った。

【0108】

得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン系ランダム共重合体を得た。得られたプロピレン系ランダム共重合体は、80 °C で真空乾燥を行った。結果を表 1 に示した。

【0109】

【表 1】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
メタロセン化合物触媒成分		ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド			ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデン-1-イル)ジルコニウムジクロライド	
エチレン由来の骨格濃度	mol%	8.0	6.8	6.9	8.7	6.3
ブテン-1由来の骨格濃度	mol%	0	0	1.1	0	0
1,2-挿入結合	mol%	0.06	0.06	0.06	0.8	0.8
1,3-挿入結合	mol%	0	0	0	0.05	0.05
Tm	℃	113	120	113	113	118
Mw/Mn		2.1	2.2	1.9	2.7	2.2
MFR	g/10min	1.5	7	6	8	2.6
nC ₁₀ 可溶部量	wt%	0.5	0.5	0.9	5.4	2.9
ODCB 40℃以下溶出成分量	wt%	0.3	0.3	0.5	5.0	2.5

【産業上の利用可能性】

【0110】

本発明によれば、低融点かつ低結晶性成分の少ない高分子量のプロピレン系ランダム共重合体を得ることができ、耐ブロッキング性、加熱処理時の透明性低下が少ない各種フィルム、シートおよび高透明性の射出成形品、ブロー成形品、インジェクションブロー成形品を得ることができる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】低融点、高分子量、且つ低結晶性成分が少ないプロピレンランダム共重合体および該共重合体からなる成形品を提供すること。

【解決手段】下記 (A) ~ (E) の特性を同時に満たすプロピレン系ランダム共重合体。

(A) プロピレン系ランダム共重合体に含まれる、プロピレンに由来する骨格成分 (a) の濃度 (P_a , mol%)、並びにエチレン (b) および炭素数が 4 ~ 20 である α -オレフィンの濃度 (P_x , mol%) が以下の関係式 (Eq-1) ~ (Eq-3) を満たす。

$$85 \leq P_a < 100 \quad \text{-----} \quad (\text{Eq-1})$$

$$0 < P_x < 15 \quad \text{-----} \quad (\text{Eq-2})$$

$$P_a + P_x = 100 \quad \text{-----} \quad (\text{Eq-3})$$

(B) 示差走査熱量計によって測定した融点 (T_m) が下式 (Eq-4) を満たす。

$$135 - 4 \times (100 - P_a) < T_m < 165 - 4 \times (100 - P_a) \quad \text{-----} \quad (\text{Eq-4})$$

(C) 2,1-挿入および1,3-挿入の異種結合の合計量が 0.2 モル% 以下である。

(D) M_w / M_n が 1 ~ 4 の範囲にある。

(E) ノルマルデカン (nC_{10}) に可溶な成分量が 2.0 wt% 以下である。

【選択図】なし

特願 2 0 0 4 - 1 8 1 5 1 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 8 7]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 1 1 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号

氏 名

三井化学株式会社